

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年11月28日
Date of Application:

出願番号 特願2003-398334
Application Number:

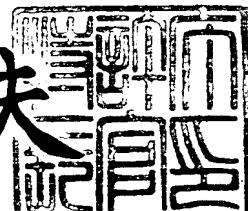
[ST. 10/C] : [JP 2003-398334]

出願人 東京エレクトロン株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 3月 3日

今井 康夫



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3016250

●

【書類名】 特許願
 【整理番号】 JP032362
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01L 21/00
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内
 【氏名】 三橋 康至
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内
 【氏名】 中山 博之
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内
 【氏名】 長山 将之
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内
 【氏名】 守屋 剛
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内
 【氏名】 長池 宏史
 【特許出願人】
 【識別番号】 000219967
 【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社
 【代理人】
 【識別番号】 100099944
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高山 宏志
 【電話番号】 045-477-3234
 【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-345855
 【出願日】 平成14年11月28日
 【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 062617
 【納付金額】 21,000円
 【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9606708

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜を構成するセラミックスは、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含み、その少なくとも一部分が樹脂によって封孔処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項2】

基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜は、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第2セラミックス層とを有し、前記第1および第2のセラミックス層の少なくとも一方の少なくとも一部分が樹脂によって封孔処理されていることを特徴とするプラズマ処理容器内部材。

【請求項3】

前記樹脂は、SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、およびPFAからなる群から選択されたものであることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項4】

基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜を構成するセラミックスは、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含み、その少なくとも一部分がゾルゲル法によって封孔処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項5】

基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜は、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第2セラミックス層とを有し、前記第1および第2のセラミックス層の少なくとも一方の少なくとも一部分がゾルゲル法によって封孔処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項6】

前記封孔処理は、周期律表第3a族に属する元素から選択されたものを用いて行うことの特徴とする、請求項4または請求項5に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項7】

前記セラミックスは、B₄C、MgO、Al₂O₃、SiC、Si₃N₄、SiO₂、CaF₂、Cr₂O₃、Y₂O₃、YF₃、ZrO₂、TaO₂、CeO₂、Ce₂O₃、CeF₃およびNd₂O₃からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1から請求項6のいずれか1項に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項8】

基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜は、セラミックスの溶射によって形成された主層と、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された元素を含むセラミックスからなるバリアコート層とを有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材

【請求項 9】

前記バリアコート層は、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも 1 種のセラミックスで構成されていることを特徴とする、請求項 8 に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 10】

前記バリアコート層は、少なくともその一部が樹脂によって封孔処理された溶射被膜であることを特徴とする、請求項 8 または請求項 9 に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 11】

前記樹脂は、 SI 、 $PTFE$ 、 PI 、 PAI 、 PEI 、 PBI 、および PFA からなる群から選択されたものであることを特徴とする、請求項 10 に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 12】

前記バリアコート層は、少なくともその一部がゾルゲル法によって封孔処理された溶射被膜であることを特徴とする、請求項 8 または請求項 9 に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 13】

前記封孔処理は、周期律表第 3 a 族に属する元素から選択されたものを用いて行うことの特徴とする、請求項 12 に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 14】

基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、セラミックスの溶射によって形成された主層と、前記基材と前記主層との間に形成されたエンジニアリングプラスチックからなるバリアコート層とを有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項 15】

前記エンジニアリングプラスチックは、 $PTFE$ 、 PI 、 PAI 、 PEI 、 PBI 、 PFA 、 PPS 、 POM の群から選択されるプラスチックであることを特徴とする、請求項 14 に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 16】

前記主層は、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも 1 種のセラミックスで構成されていることを特徴とする、請求項 11 から請求項 15 のいずれか 1 項に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 17】

基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、周期律表第 3 a 族に属する少なくとも 1 種の元素を含むセラミックスからなり、前記被膜の少なくとも一部分が蒸気または高温水によって水化処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項 18】

基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、周期律表第 3 a 族に属する少なくとも 1 種の元素を含むセラミックスからなる第 1 セラミックス層と、周期律表第 3 a 族に属する少なくとも 1 種の元素を含むセラミックスからなる第 2 セラミックス層とを有し、前記第 1 および第 2 のセラミックス層の少なくとも一方の少なくとも一部分が蒸気または高温水によって水化処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項 19】

前記被膜は、溶射によって形成された溶射被膜、または薄膜形成技術で形成された薄膜であることを特徴とする、請求項 17 または請求項 18 に記載のプラズマ処理容器内部材

【請求項20】

前記被膜を構成するセラミックスは、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 から選択されたものであることを特徴とする請求項17から請求項19のいずれか1項に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項21】

基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜は、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、セラミックスの溶射で形成された第2セラミックス層とを有し、前記第1セラミックス層の少なくとも一部分が蒸気または高温水によって水化処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項22】

前記第1セラミックス層は、溶射によって形成された溶射被膜、または薄膜形成技術で形成された薄膜であることを特徴とする請求項21に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項23】

前記第1セラミックス層を構成するセラミックスは、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 から選択されたものであることを特徴とする請求項21または請求項22に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項24】

前記第2セラミックス層は、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスで構成されていることを特徴とする請求項21から請求項23のいずれか1項に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項25】

基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜は、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含む水酸化物からなる水酸化物層を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項26】

前記水酸化物層は、溶射によって形成された溶射被膜、または薄膜形成技術で形成された薄膜であることを特徴とする、請求項25に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項27】

前記水酸化物層を構成する水酸化物は、 $Y(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_3$ 、 $Nd(OH)_3$ から選択されたものであることを特徴とする、請求項25または請求項26に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項28】

前記水酸化物層は少なくともその一部が封孔処理されていることを特徴とする請求項25から請求項27のいずれか1項に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項29】

前記基材と前記被膜との間に、陽極酸化被膜を有することを特徴とする、請求項1から請求項28のいずれか1項に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項30】

前記陽極酸化被膜は、金属塩水溶液により封孔処理されていることを特徴とする、請求項29に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項31】

前記陽極酸化被膜は、 Si 、 $PTFE$ 、 PI 、 PAI 、 PEI 、 PBI 、および PFA からなる群から選択された樹脂により封孔処理されていることを特徴とする、請求項29に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項32】

周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックス焼結体からなり、

その少なくとも一部が蒸気または高温水によって水化処理されていることを特徴とする、
プラズマ処理容器内部材。

【請求項33】

前記セラミックス焼結体は、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 から選択されたセラミックスを水化処理したものであることを特徴とする請求項32に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項34】

周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含む水酸化物を含むセラミックス焼結体からなることを特徴とするプラズマ処理容器内部材。

【請求項35】

前記セラミックス焼結体に含まれる水酸化物は、 $Y(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_3$ 、 $Nd(OH)_3$ から選択されたものであることを特徴とする、請求項34に記載のプラズマ処理容器内部材。

【書類名】明細書

【発明の名称】プラズマ処理容器内部材

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラズマ処理容器内部材に関し、特にハロゲン元素を含むプロセスガスのプラズマ雰囲気が形成されたプラズマ処理容器内で用いられる、たとえば、デポシールド、排気プレート、フォーカスリング、電極板、静電チャック、処理容器内壁材などのプラズマ処理容器内部材に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体および液晶デバイスなどの製造プロセスでは、プラズマを用いたプラズマ処理が多用されているが、このようなプラズマ処理においては、処理容器内で C_4F_8 や NF_3 のような弗化物、 BCl_3 や $SnCl_4$ などの塩化物、 $HBBr$ の如き臭化物をはじめとするハロゲン元素を含むガスを使用するため、処理容器内部材が著しく腐食損耗するという問題がある。したがって、たとえば、デポシールド、排気プレート、フォーカスリング、電極板、静電チャック、処理容器内壁材などのプラズマ処理容器内部材には、耐プラズマ性が強く要求される。

【0003】

これに対して、このようなプラズマ処理容器内部材として、 Al 、 Al 合金、 Al 酸化物、石英等からなる基材の表面に、 Al_2O_3 や Y_2O_3 などの耐食性の高い溶射被膜を形成して、処理容器内部材の耐プラズマ性能を向上する技術が提案されている（例えは、特許文献1参照）。また、基材と溶射被膜との間には、さらに陽極酸化被膜が形成されることもある。そして、溶射被膜との密着性を向上させるため、基材または陽極酸化被膜の表面をプラスト処理等により意図的に粗し、アンカー効果を期待して、溶射被膜の剥がれを防止するようしている。

【0004】

上述のプラズマエッチング処理装置の場合、腐食性の高いハロゲン元素を含むプロセスガスを使用することに加え、処理容器内に付着した反応生成物を除去するため、純水、弗素系溶剤、あるいはアセトンなどの有機溶剤などの洗浄液によりクリーニングを定期的に実施するため、基材と溶射被膜との間、または基材と陽極酸化被膜との間に、プロセスガスやクリーニングのための洗浄液が侵入し、そのガスや洗浄液と反応して、基材表面に腐食生成物が発生し、その結果、溶射被膜が剥離するという問題があった。

【0005】

すなわち、図21の(a)に示すように、プラズマ処理容器内部材100において、 Al 等の基材101上の溶射被膜(トップコート層)102の表面には、 CF ポリマーなどの反応生成物103が堆積するが、この反応生成物は、図21の(b)に示すように所定の洗浄液104に浸漬するなどして、定期または不定期に除去するようにしている。すると、図21の(c)に示すように、溶射被膜102の貫通気孔、溶射被膜102との境界部、あるいはプラズマやガス等により損傷した部位より、プロセスガス、洗浄液、あるいは反応生成物と反応した液が侵入し、基材101の表面に到達する。それによって、基材101の表面に腐食生成物が生成される、あるいはアンカー効果を得るために基材表面に形成されていた凹凸が平滑化され、アンカー効果が失われることにより、図21の(d)に示すように、溶射被膜102に基材101から剥離する部分105が生じるものと考えられる。

【0006】

一方、上述のような Al_2O_3 や Y_2O_3 は、空気中の水分との反応性が高いため、プラズマ処理容器の内壁材等として用いられる場合には、処理容器である真空チャンバを大気開放したときや真空チャンバをウェットクリーニングするときに水分を大量に取り込む可能性を有している。そして、このように水分を大量に取り込むと、プロセス中に真空チャンバ内が高温になったり、プラズマ放電したりすることによって、真空チャンバ内壁か

ら水分が脱離し、チャンバ内壁や堆積物と化学反応してパーティクルが生成されたり、真空引き時間が長くなったり、異常放電が発生したり、成膜特性が悪くなるなどの悪影響を及ぼすといった大きな欠点がある。

【0007】

これに対して特許文献2には、真空引きの際に、プラズマを生成させて、そのプラズマをチャンバ内壁面に接触させて、その温度を上昇させ、付着した水分子を気化させて短時間で真空引きする方法が開示されている。また、特許文献3には、真空チャンバの蓋部材にヒータを設け、プラズマ処理時にヒータを制御して真空チャンバの内壁の温度を常に所定温度以上に保って、真空チャンバの内壁に吸着された水分や有機物の量を低減させるとともに、吸着された水分や有機物を速やかに蒸発させる技術が開示されている。さらに、特許文献4、5には、真空チャンバの内壁に着脱可能なシールドを設け、付着した汚染物に吸着される水分等の影響により真空到達時間が所定値を超えた場合にシールド部材の清掃交換を指示する技術が開示されている。

【0008】

しかしながら、特許文献2～5の技術は、いずれも水分が吸着されてからの対応であるため、その効果は限定的であり、根本的な解決には至っていないのが現状である。

【0009】

- 【特許文献1】特開平8-339895号公報（第3頁、第2図）
- 【特許文献2】特開平8-181117号公報
- 【特許文献3】特開平11-54484号公報
- 【特許文献4】特開平11-54487号公報
- 【特許文献5】特開2002-124503号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、このような従来技術が有する課題に鑑みて成されたものであり、その目的は、トップコート層として形成した溶射被膜の剥がれを抑制することができる、新規かつ改良されたプラズマ処理容器内部材を提供することにある。

【0011】

また、他の目的は、プラズマ処理時における水分の離脱が生じ難いプラズマ処理容器内部材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決するため、本発明の第1の観点では、基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜を構成するセラミックスは、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含み、その少なくとも一部分が樹脂によって封孔処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0013】

本発明の第2の観点では、基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第2セラミックス層とを有し、前記第1および第2のセラミックス層の少なくとも一方の少なくとも一部分が樹脂によって封孔処理されていることを特徴とするプラズマ処理容器内部材を提供する。

【0014】

上記本発明の第1および第2の観点において、前記樹脂としては、SI、PTFE、P

I、P A I、P E I、P B I、およびP F Aからなる群から選択されたものが好適である。
【0015】

本発明の第3の観点では、基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜を構成するセラミックスは、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含み、その少なくとも一部分がゾルゲル法によって封孔処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0016】

本発明の第4の観点では、基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第2セラミックス層とを有し、前記第1および第2のセラミックス層の少なくとも一方の少なくとも一部分がゾルゲル法によって封孔処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【0017】

上記本発明の第3および第4の観点において、前記封孔処理は、周期律表第3a族に属する元素から選択されたものを用いて行なうことが好ましい。

【0018】

上記本発明の第1から第4の観点において、前記セラミックスとしては、B₄C、MgO、Al₂O₃、SiC、Si₃N₄、SiO₂、CaF₂、Cr₂O₃、Y₂O₃、YF₃、ZrO₂、TaO₂、CeO₂、Ce₂O₃、CeF₃およびNd₂O₃からなる群から選択された少なくとも1種を好適に用いることができる。

【0019】

本発明の第5の観点では、基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、セラミックスの溶射によって形成された主層と、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された元素を含むセラミックスからなるバリアコート層とを有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0020】

上記本発明の第5の観点において、前記バリアコート層として、B₄C、MgO、Al₂O₃、SiC、Si₃N₄、SiO₂、CaF₂、Cr₂O₃、Y₂O₃、YF₃、ZrO₂、TaO₂、CeO₂、Ce₂O₃、CeF₃およびNd₂O₃からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスを好適に用いることができる。また、前記バリアコート層としては、少なくともその一部が樹脂によって封孔処理された溶射被膜を用いることができ、前記樹脂としては、SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、およびPFAからなる群から選択されたものが好適である。あるいは、前記バリアコート層としては、少なくともその一部がゾルゲル法によって封孔処理された溶射被膜を用いることもでき、前記封孔処理は、周期律表第3a族に属する元素から選択されたものを用いて行なうことが好ましい。

【0021】

本発明の第6の観点では、基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、セラミックスの溶射によって形成された主層と、前記基材と前記主層との間に形成されたエンジニアリングプラスチックからなるバリアコート層とを有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0022】

上記本発明の第6の観点において、前記エンジニアリングプラスチックとして、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、PFA、PPS、POMの群から選択されるプラス

チックを好適に用いることができる。

【0023】

上記本発明の第5および第6の観点において、前記主層は、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスを好適に用いることができる。

【0024】

本発明の第7の観点では、基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなり、前記被膜の少なくとも一部分が蒸気または高温水によって水化処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0025】

本発明の第8の観点では、基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第2セラミックス層とを有し、前記第1および第2のセラミックス層の少なくとも一方の少なくとも一部分が蒸気または高温水によって水化処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0026】

上記本発明の第7および第8の観点において、前記被膜としては、溶射によって形成された溶射被膜、または薄膜形成技術で形成された薄膜を用いることができる。また、前記被膜を構成するセラミックスとしては、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 から選択されたものであることが好適である。

【0027】

本発明の第9の観点では、基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、セラミックスの溶射で形成された第2セラミックス層とを有し、前記第1セラミックス層の少なくとも一部分が蒸気または高温水によって水化処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0028】

上記本発明の第9の観点において、前記第1セラミックス層としては、溶射によって形成された溶射被膜、または薄膜形成技術で形成された薄膜を用いることができる。また、前記第1セラミックス層を構成するセラミックスとしては、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 から選択されたものであることが好適である。さらに、前記第2セラミックス層を構成するセラミックスとしては、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種が好適である。

【0029】

本発明の第10の観点では、基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含む水酸化物からなる水酸化物層を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0030】

上記本発明の第10の観点において、前記水酸化物層としては、溶射によって形成された溶射被膜、または薄膜形成技術で形成された薄膜を用いることができる。また、前記水酸化物層を構成する水酸化物としては、 $Y(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_3$ 、 $Nd(OH)_3$ から選択されたものであることが好適である。さらに、前記水酸化物層は少なくともその一部が封孔処理されていてもよい。

【0031】

上記本発明の第1～第10の観点において、前記基材と前記被膜との間に、陽極酸化被膜を有していてもよく、この場合には前記陽極酸化被膜は、金属塩水溶液により封孔処理されていることが好ましい。また、前記陽極酸化被膜は、S I、P T F E、P I、P A I、P E I、P B I、およびP F Aからなる群から選択された樹脂により封孔処理されたものであってもよい。

【0032】

本発明の第11の観点では、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックス焼結体からなり、その少なくとも一部が蒸気または高温水によって水化処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。この場合に、前記セラミックス焼結体は、Y₂O₃、CeO₂、Ce₂O₃、Nd₂O₃から選択されたセラミックスを水化処理したものが好ましい。

【0033】

本発明の第12の観点では、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含む水酸化物を含むセラミックス焼結体からなることを特徴とするプラズマ処理容器内部材を提供する。この場合に、前記セラミックス焼結体に含まれる水酸化物は、Y(OH)₃、Ce(OH)₃、Nd(OH)₃から選択されたものであることが好ましい。

【発明の効果】

【0034】

本発明によれば、基材と、溶射によって形成された被膜とを有する構造のプラズマ処理容器内部材において、バリアとして機能する種々の層を設けたので、基材表面が、プロセスガスまたは洗浄液に曝されないようにすることができ、溶射によって形成した被膜の剥がれを抑制することができる。

【0035】

また、本発明によれば、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスを水化処理することにより、または周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含む水酸化物を含む層または焼結体を構成することにより、水分を吸着しにくく、脱離しにくい構造とすることができるので、プラズマ処理時における水分の離脱が生じ難いプラズマ処理容器内部材を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

図1は、本発明の対象となるプラズマ処理容器内部材を有するプラズマ処理装置であるプラズマエッティング処理装置の一例を示す縦断面図である。図中2は処理容器をなす真空チャンバであり、アルミニウムなどの導電性材料により気密構造をなすように形成されており、真空チャンバ2は保安接地されている。また、真空チャンバ2の内面には、円筒形状のデポシールド2aが配置され、内面がプラズマにより損傷されるのを防止する。そして、真空チャンバ2内には、上部電極を兼用するガスシャワーヘッド3と、下部電極を兼用する載置台4とが対向して設けられており、底面には、たとえばターボ分子ポンプやドライポンプなどからなる真空排気手段21と連通する真空排気路としての排気管22が接続される。また、真空チャンバ2の側壁部には、被処理体たとえば半導体ウエハWを搬入するための開口部23が形成され、ゲートバルブGにより開閉自在とされている。この側壁部の外方には、開口部23を上下に挟む位置に、たとえば夫々リング状をなす永久磁石24、25が設けられている。

【0037】

ガスシャワーヘッド3は、載置台4上の被処理体Wに対向する位置に多数の孔部31が形成され、上部のガス供給管32から送られる流量制御または圧力制御されたプロセスガスを、当該孔部31を介して被処理体Wの表面へ均一に供給するように構成されている。

【0038】

ガスシャワーヘッド3の下方に約5mm～150mmの間隔で離間して設けられる載置台4は、たとえば表面がアルマイト処理されたアルミニウムなどからなり、真空チャンバ

2に対して絶縁部材41aにより絶縁された円柱状の本体部41と、この本体部41の上面に設けられた静電チャック42と、この静電チャック42の周囲を囲む環状のフォーカスリング43と、このフォーカスリング43と本体部41との間に設けられた環状の絶縁部材である絶縁リング43aとを備えた構成とされている。なお、フォーカスリング43は、プロセスに応じて絶縁性または導電性の材料が選択され、反応性イオンを閉じ込めるまたは拡散させるように作用する。

【0039】

載置台4のたとえば本体部41には、コンデンサC1およびコイルL1を介して高周波電源40が接続され、たとえば13.56MHz～100MHzの高周波電力が印加される。

【0040】

また、載置台4の内部には、冷却ジャケット等の温度調整手段55aと、たとえばHeガスを被処理体Wの裏面に供給する熱伝達ガス供給手段55bと、がそれぞれ設けられ、これら温度調整手段55aと熱伝達ガス供給手段55bとを能動化することによって、載置台4上に保持された被処理体Wの処理面温度を所望の値に設定することができる。温度調整手段55aは、冷媒を冷却ジャケットを介して循環させるための導入管56および排出管57を有し、適当な温度に調整された冷媒が、導入管56によって冷却ジャケット内に供給され、熱交換後の冷媒が、排出管57によって外部に排出される。

【0041】

載置台4と真空チャンバ2との間であり、載置台4表面よりも下側には、複数の排気孔が穿設されたリング状の排気プレート44が、載置台4を囲むように配置される。この排気プレート44により、排気流の流れが整えられるとともに、載置台4とガスシャワーヘッド3との間にプラズマが最適に閉じ込められる。さらに、載置台4の内部には、外部の図示しない搬送アームとの間で被処理体Wの受け渡しを行うための昇降部材である昇降ピン51が複数たとえば3本（2本のみ図示）突没自在に設けられ、この昇降ピン51は連結部材52を介して駆動機構53により昇降できるように構成されている。54は昇降ピン51の貫通孔と大気側との間の気密を保持するベローズである。

【0042】

このようなプラズマエッティング処理装置においては、まず、ゲートバルブGおよび開口部23を介して被処理体Wを真空チャンバ2内に搬入し、静電チャック42上に載置し、ゲートバルブGを閉じた後、真空排気手段21により排気管22を介して真空チャンバ2内を所定の真空度に排気する。そして、真空チャンバ2内にプロセスガスを供給するとともに、直流電源47からチャック電極46に直流電圧を印加して、被処理体Wを静電チャック42によって静電吸着させ、この状態で高周波電源40から載置台4の本体部41に所定周波数の高周波電力を印加し、これにより、ガスシャワーヘッド3と載置台4との間に高周波電界を発生させ、プロセスガスをプラズマ化して、静電チャック42上の被処理体Wにエッティング処理を施す。

【0043】

プロセスガスとしてはC₄F₈やNF₃のような弗化物、BCl₃やSnCl₄などの塩化物、HBrの如き臭化物をはじめとするハロゲン元素を含むガスを使用する。このため、真空チャンバ2内は極めて強い腐食環境となり、例えば、デポシールド2a、排気プレート44、フォーカスリング43、シャワーヘッド3、載置台4、静電チャック42、さらには真空チャンバ2の内壁材などの真空チャンバ2内の部材すなわちプラズマ処理容器内部材には、耐プラズマ性が強く要求される。

【0044】

以下、本発明の対象である処理容器内部材について詳細に説明する。

(1) 第1の実施形態

このような処理容器内部材として基材の上に溶射被膜を形成したものを用いた場合、従来、溶射被膜の剥がれが生じていたが、本発明者らの検討結果によれば、プラズマ処理容器内部材の溶射被膜の剥がれは、溶射被膜の貫通気孔（微細孔）、溶射被膜との境界部、

あるいは、プラズマやガス等により損傷した部位などから、プロセスガスや洗浄液が侵入し基材に到達して、基材表面が腐食することにより発生することに想到した。

【0045】

すなわち、フッ化物を含むプロセスガスを用いてプラズマ処理を施した処理容器内の部材を準備し、溶射被膜との境界面（基材表面）を分析すると、その部分においてF（フッ素）を確認することができ、このことから、このFが水分（OH）と反応してHF化することによって、基材表面が腐食変化（腐食生成物が発生）して、溶射被膜の剥離に至ったものと推測される。

【0046】

したがって、溶射被膜との境界面すなわち基材表面が、プロセスガスまたは洗浄液に曝されないことが重要である。

【0047】

このような知見に基づき、第1の実施形態では、図1におけるデポシールド2a、排気プレート44、フォーカスリング43、シャワーヘッド3、載置台4、静電チャック42、さらには真空チャンバ2の内壁材などの真空チャンバ2内の部材すなわちプラズマ処理容器内部材において、溶射被膜の表面から基材までのいずれかの位置に、プロセスガスまたは洗浄液に曝されても腐食され難く、ガスまたは洗浄液が基材表面に到達することを防止することができる、バリア機能を有する部分を形成するようにした。

【0048】

このような耐腐食性に優れる材料によりバリア機能を有する部分を形成することによって、溶射被膜の貫通気孔（微細孔）を通って侵入するガスまたは洗浄液に対して、基材の表面を保護することが可能である。また、バリア機能を有する部分を基材と接するようすれば、その材料として高い密着性を有するものを選択することによって、バリア機能を有する部分と基材の表面との境界面からのプロセスガスまたは洗浄液の侵入に対して基材表面を保護することが可能である。

【0049】

以下、第1の実施形態における具体的な構成について詳述する。

まず、第1の例に係るプラズマ処理容器内部材は、図2に示すように、基本的に、基材71と、その表面に形成された被膜72とからなる。被膜72は、溶射によって形成された主層73と、基材71と主層との間のプロセスガスまたは洗浄液に曝されても腐食し難いバリア機能を有するバリアコート層74とを有している。

【0050】

上記被膜72の施工対象となる基材71としては、ステンレス鋼（SUS）を含む各種の鋼、AlおよびAl合金、WおよびW合金、TiおよびTi合金、MoおよびMo合金、炭素ならびに酸化物系、非酸化物系セラミックス焼結体、および炭素質材料などが好適に用いられる。

【0051】

バリアコート層74の材質としては、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスであることが好ましく、より具体的には、B₄C、MgO、Al₂O₃、SiC、Si₃N₄、SiO₂、CaF₂、Cr₂O₃、Y₂O₃、YF₃、ZrO₂、TaO₂、CeO₂、Ce₂O₃、CeF₃およびNd₂O₃からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスが好適である。例えばトーカロ株式会社製の「CDC-ZAC」、「スーパーZAC」などを適用することができる。「CDC-ZAC」は、Cr₂O₃を主成分とする複合セラミックスであり、無気孔、高硬度、高密着力などの性質を有している。一方、「スーパーZAC」は、SiO₂とCr₂O₃を主成分とする複合セラミックスであり、無気孔、高硬度、高密着力に加え、耐熱性と耐摩耗性に優れる。このバリアコート層74は溶射法により形成することが好ましい。溶射法は、燃焼ガス、電気等の熱源により溶融した原料を母材に吹き付け皮膜を形成する方法である。また、バリアコート層74は、PVD法やCVD法等の薄膜形成技術、浸漬法、あるいは塗布法などの方法で形成す

ることもできる。PVD法とは、イオンプレーティング法により、各種セラミック膜を低温でコーティングする方法であり、一方、CVD法は、熱化学的蒸着法により、高温度で単層または多層コーティングする方法である。また、浸漬法は、各種材料を樹脂溶液に浸漬した後、熱処理を施す方法であり、塗布法は、各種材料に樹脂溶液を塗布後、所定温度で熱処理する方法である。バリアコート層74の厚さは50～100μmであることが好ましい。

【0052】

この場合に、バリアコート層74の少なくとも一部分、例えば基材71との接合面側または全体に、樹脂を用いた封孔処理を施すのがよい。その際の樹脂としては、SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、PFAの群から選択されたものが好ましい。すなわち、セラミックスからなるバリアコート層74を上述した溶射法等で形成する場合、貫通気孔（微細孔）を有する多孔質で構成されるが、その多孔質層の少なくとも一部分の微細孔を、樹脂で封孔することにより、溶射被膜である主層73の微細孔を通じて侵入するガスまたは洗浄液を阻止する効果が高まり、基材71を有効に保護することができる。

【0053】

なお、SIはシリコーン、PTFEはポリテトラフルオロエチレン、PIはポリイミド、PAIはポリアミドイミド、PEIはポリエーテルイミド、PBIはポリベンゾイミダゾール、PFAはパーフルオロアルコキシアルカンを意味する。

【0054】

封孔処理は、ゾルゲル法で行うことができる。ゾルゲル法による封孔処理は、セラミックスを有機溶剤に分散させたゾル（コロイド溶液）で封孔した後、加熱によるゲル化させることにより行う。これにより、セラミックスによる封孔が実現され、バリア効果を向上させることができる。この場合の封孔処理は、周期律表第3a族に属する元素から選択されたものを用いることが好ましい。その中でも、耐食性の高いY₂O₃が好ましい。

【0055】

また、バリアコート層74の他の材質としては、エンジニアリングプラスチックを好適に用いることができる。具体的には、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、PFA、PPS、POMの群から選択された樹脂であることが好ましく、たとえばデュポン株式会社製の「テフロン（登録商標）」（PTFE）などを適用することができる。これらの樹脂は、密着性に優れるうえ、耐薬品性に優れ、クリーニング時の洗浄液にも充分に耐え得る。

【0056】

なお、PTFEはポリテトラフルオロエチレン、PIはポリイミド、PAIはポリアミドイミド、PEIはポリエーテルイミド、PBIはポリベンゾイミダゾール、PFAはパーフルオロアルコキシアルカン、PPSはポリフェニレンサルファイド、POMはポリアセタールを意味する。

【0057】

さらに、基材71とバリアコート層74との間に図3に示すように陽極酸化被膜75を形成するようにしてもよい。この場合において、亜酸、クロム酸、リン酸、硝酸、ギ酸、またはスルホン酸などの有機酸による陽極酸化被膜を形成することによって、硫酸による陽極酸化処理の場合と比べ耐腐食性に優れる酸化被膜を形成して、プロセスガスや洗浄液による腐食をより一層抑制することができ、好ましい。陽極酸化被膜75の膜厚は、10～200μmであることが好ましい。

【0058】

このように、基材71とバリアコート層74との間に陽極酸化被膜75を形成する場合、陽極酸化被膜75の微細孔を封孔することによって、耐食性を格段に向上させることができる。この場合に、Niなどの金属塩を含む热水に材料を浸漬し、酸化被膜の微細孔において、金属塩水溶液が加水分解して、水酸化物が沈殿することによって封孔する、金属塩封孔などを適用することができる。

【0059】

また、陽極酸化被膜75の微細孔を樹脂により封孔処理しても同様の効果を期待することができる。この場合の樹脂としては、上述したSI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、PFAの群から選択されたものが好ましい。

【0060】

また、基材71の表面に形成する陽極酸化被膜75として、多孔質セラミックス層を有する陽極酸化被膜（KEPLA-COAT：登録商標）を用いてもよい。

【0061】

なお、この陽極酸化被膜（KEPLA-COAT）は、陽極として基材をアルカリ系有機電解液に浸漬し、酸素プラズマをこのアルカリ系有機電解液の中で放電することにより形成するものである。

【0062】

溶射被膜である主層73は、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むことが好ましく、具体的には、B₄C、MgO、Al₂O₃、SiC、Si₃N₄、SiO₂、CaF₂、Cr₂O₃、Y₂O₃、YF₃、ZrO₂、TaO₂、CeO₂、Ce₂O₃、CeF₃およびNd₂O₃から選択された少なくとも1種のセラミックスが好適である。この場合において、主層73の膜厚は、10μm～500μmであることが好ましい。

【0063】

このような構造のプラズマ処理容器内部材を製造するに際しては、まず、基材71の表面に、Al₂O₃、SiCまたは砂等の粒子を吹き付けるプラスト処理を施し、微視的に表面が凹凸形状となるようにして、その上に形成するバリアコート層74や陽極酸化被膜75との密着性を高めるのがよい。また、表面を凹凸にする手法として、上記のプラスト処理に限定されず、たとえば、所定の薬液に浸すことによって表面をエッチングするようにしてもよい。

【0064】

次に、基材71に直接または陽極酸化被膜75を介して、上述のバリアコート層74を、溶射法等、上記適宜の方法で形成する。必要に応じて上述したような封孔処理を行う。封孔処理に際しては、上記の樹脂やセラミックスのゾルをバリアコート層74の表面に塗布するか、あるいは、バリアコート層74をともなった基材71を樹脂封孔剤またはセラミックスのゾル中に浸漬させる。セラミックスのゾルで封孔した場合には、その後加熱してゲル化させる。

【0065】

バリアコート層74を形成した後、引き続き、その上に、B₄C、MgO、Al₂O₃、SiC、Si₃N₄、SiO₂、CaF₂、Cr₂O₃、Y₂O₃、YF₃、ZrO₂、TaO₂、CeO₂、Ce₂O₃、CeF₃およびNd₂O₃からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスからなる溶射被膜である主層73を形成する。また、バリアコート層74は密着性に優れるものが選択されるが、主層73との密着性をより一層良くするため、バリアコート層74の表面にプラスト処理などを施すようにしてもよい。

【0066】

以上のように、この例では、ハロゲン元素を含むプロセスガスまたは洗浄液に対して耐腐食性に優れる材料からなるバリアコート層74を、溶射被膜である主層73と基材71との間に形成し、基材71の表面が、プロセスガス（ハロゲン元素）または洗浄液に曝されないように構成したので、基材71の表面に腐食生成物が発生することによって、基材71上の溶射被膜72が剥がれるといった問題を解消することができる。

【0067】

次に、第2の例について説明する。

第2の例では、図4の（a）、（b）、（c）に示すように、基材71の表面に、セラミックスの溶射により被膜76を形成し、被膜76の少なくとも一部分に封孔処理部76aを形成するようにしている。図4の（a）の例では、被膜76の基材71側に封孔処理部76aを形成しており、図4の（b）の例では、被膜76の表面側に封孔処理部76a

を形成しており、図4 (c) の例では、被膜76の全体を封孔処理部76aとしている。

【0068】

被膜76は、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むものであり、具体的には、B₄C、MgO、Al₂O₃、SiC、Si₃N₄、SiO₂、CaF₂、Cr₂O₃、Y₂O₃、YF₃、ZrO₂、TaO₂、CeO₂、Ce₂O₃、CeF₃およびNd₂O₃からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスが好適である。この場合において、被膜76の膜厚は、50～300μmであることが好ましい。なお、基材71としては、第1の例と全く同じものを使用することができる。

【0069】

封孔処理部76aは、上述した第1の例のバリア層74に施したものと全く同様の樹脂封孔またはゾルゲル法による封孔により形成することができる。このように、封孔処理部76aを設けることにより、溶射被膜である被膜76の微細孔を通じて侵入するガスまたは洗浄液を有効に阻止することができ、基材71を十分に保護することができる。この封孔処理部76aは、このように基材71へのガスまたは洗浄液の到達を阻止するためのものであるから、上記図4の(a)～(c)のいずれでもその効果を発揮することができる。ただし、図4の(a)に示すように、被膜76の基材71側に封孔処理部76aを形成するのが望ましい。すなわち、溶射被膜に封孔処理を施した処理容器内部材を、高真空領域(例えば、13.3Pa)で高周波電力を印加してなるプラズマ雰囲気で用いると、封孔剤中の希釈有機溶媒(例えば、酢酸エチル)が蒸発したり、プラズマやプロセスガスなどによって封孔剤が腐食するなどして、溶射被膜中に再び気孔(微細孔)が形成されることがある。この気孔によって、処理容器内部剤の表面状態(温度や生成物の付着状態など)が経時的に変化して、処理容器内のプロセスに悪影響を及ぼす可能性がある。したがって、図4の(a)のように、被膜76の表面側に封孔処理を施さないようにすれば、被膜76の表面改質を抑制してプロセスを安定的に実施することができる。なお、封孔処理部76aは、上記図4の(a)～(c)に示した位置に限らず、例えば、被膜76の中間位置に形成してもよい。封孔処理部76aの厚さは、50～100μmであることが好ましい。

【0070】

この例においても、図5に示すように、基材71と被膜76との間に、上述した第1の例と全く同様の陽極酸化被膜75を形成するようにしてもよい。また、この場合にも、この陽極酸化被膜75を封孔処理することが好ましく、この封孔処理としては上述したのと同様の金属塩封孔などを適用することができる。

【0071】

次に、第3の例について説明する。

第3の例では、図6の(a)、(b)に示すように、基材71の表面に、セラミックスの溶射により被膜77を形成し、被膜77を、第1のセラミックス層78と第2のセラミックス層79の2層構造とし、その少なくとも一方の少なくとも一部分に封孔処理部を形成するようにしている。図6の(a)の例では、表面側の第1のセラミックス層78に封孔処理部78aを形成しており、図6の(b)では、基材71側の第2のセラミックス層79に封孔処理部79aを形成している。

【0072】

被膜77を構成する第1のセラミックス層78および第2のセラミックス層79は、いずれもB、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むものであり、具体的には、B₄C、MgO、Al₂O₃、SiC、Si₃N₄、SiO₂、CaF₂、Cr₂O₃、Y₂O₃、YF₃、ZrO₂、TaO₂、CeO₂、Ce₂O₃、CeF₃およびNd₂O₃からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスが好適である。この場合において、被膜77の膜厚は、50～300μmであることが好ましい。なお、基材71としては、第1の例と全く同じものを使用することができる。

【0073】

封孔処理部78a, 79aは、上述した第1の例のバリアコート層74に施したものと全く同様の樹脂封孔またはゾルゲル法による封孔により形成することができる。このように、封孔処理部78a, 79aを設けることにより、溶射被膜である第1および第2のセラミックス層78, 79の微細孔を通って侵入するガスまたは洗浄液を有効に阻止することができ、基材71を十分に保護することができる。この封孔処理部78a, 79aは、このように基材71へのガスまたは洗浄液の到達を阻止するためのものであるから、その機能を発揮できる限りこれら封孔処理部78a, 79aの位置は限定されず、また層全体を封孔処理部としてもよい。また、第1および第2のセラミックス層78, 79の両方に封孔処理部を形成してもよい。封孔処理部78a, 79aの厚さは50~100μmであることが好ましい。

【0074】

このように、基材71上に形成する被膜77を2層構造にすることにより、要求される耐食性およびバリア性に応じて、これら2層の材料を適宜設定することができ、所望の位置に封孔処理を施すことにより、極めて自由度の高い適用が可能となる。例えば、表面側の第1のセラミックス層78としてY₂O₃を用い、基材71側の第2のセラミックス層79としてYF₃またはAl₂O₃を用い、第2のセラミックス層79の少なくとも一部に封孔処理を施せば、耐食性およびバリア性を極めて高いものとすることができます。

【0075】

この例においても、図7に示すように、基材71と被膜77との間に、上述した第1の例と全く同様の陽極酸化被膜75を形成するようにしてもよい。また、この場合にも、この陽極酸化被膜75を封孔処理することが好ましく、この封孔処理としては上述したのと同様の金属塩封孔などを適用することができる。

【0076】

本実施形態の効果を確認するため、Al合金の基材上にY₂O₃の溶射被膜を形成した試料1と、Al合金の基材上に樹脂(PTFE)のバリアコート層を介してY₂O₃の溶射被膜を形成した試料2と、Al合金の基材上にY₂O₃の溶射被膜を形成してその一部分を樹脂により封孔処理した試料3とをそれぞれ準備し、これら試料1~3の表面にフッ酸(HF)溶液を滴下して、プラズマ環境下に置いたときの溶射被膜の表面状態を比較した。より具体的に説明すると、各試料表面に、38%濃度のフッ酸溶液を10μL滴下し、50℃で3時間加熱した後、試料をCF系ガスのプラズマ雰囲気に3分間放置した。その結果、溶射被膜の剥がれ対策が施されていない試料1は、表面全体にクラックが発生したのに対し、基材と溶射被膜との間にバリアコート層を形成した試料2と、溶射被膜の一部分を樹脂により封孔処理した試料3は、いずれもクラックが発生しておらず、フッ酸溶液の侵入を防いで、基材表面が保護されていることがわかった。

【0077】

(2) 第2の実施形態

プラズマ処理容器の壁材や他のプラズマ処理容器内部材にAl₂O₃やY₂O₃を用いる場合には、空気中の水分との反応性が高いため、処理容器である真空チャンバを大気開放したときや真空チャンバをウェットクリーニングするときに水分を大量に取り込み、種々の問題を生じるが、本発明者らの検討結果によれば、Y₂O₃等の周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスに水化処理を施すことにより、またはこれら元素を含む水酸化物を形成することにより、このような不都合が解消されることを知見した。

【0078】

このような知見に基づき、第2の実施形態では、図1におけるデポシールド2a、排気プレート44、フォーカスリング43、シャワーヘッド3、載置台4、静電チャック42、さらには真空チャンバ2の内壁材などの真空チャンバ2内の部材すなわちプラズマ処理容器内部材において、周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスに水化処理を施した部分を形成する、あるいは、少なくともその一部分をその元素を含む水酸化物にするようにした。

【0079】

このようにすることにより、水分を吸着しにくく、脱離しにくい構造とすることができるので、プラズマ処理時における水分の離脱が生じ難いプラズマ処理容器内部材を得ることができる。

【0080】

まず、第1の例では、図8に示すように基材81の上に、周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスからなる被膜82を形成し、例えば、少なくともその表面部分に水化処理部82aを形成する。

【0081】

基材81としては、上記基材71と同様、ステンレス鋼(SUS)を含む各種の鋼、AlおよびAl合金、WおよびW合金、TiおよびTi合金、MoおよびMo合金、炭素ならびに酸化物系、非酸化物系セラミックス焼結体、および炭素質材料などが好適に用いられる。

【0082】

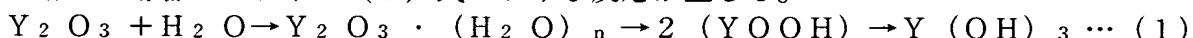
被膜82は、周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスで構成されればよいが、周期律表第3a族に属する元素を含む酸化物であることが好ましい。また、これの中では Y_2O_3 、CeO₂、Ce₂O₃、Nd₂O₃が好適であり、その中でも、従来から多用され、高い耐食性を有することから、 Y_2O_3 が特に好ましい。

【0083】

この被膜82は、溶射法、PVD法やCVD法等の薄膜形成技術によって好適に形成することができる。また、その他、浸漬法、あるいは塗布法などの方法で形成することもできる。

【0084】

水化処理部82aは、例えば、被膜82を水蒸気または高温の水と反応させることにより水化反応を生じさせることにより形成することができる。セラミックスとして Y_2O_3 を用いた場合には以下の(1)式のような反応が生じる。



ただし、上記(1)式は仮数を考慮していない。

この(1)式に示すように、水化処理により、最終的にYの水酸化物が形成される。他の周期律表第3a族に属する元素の場合も、ほぼ同様な反応によってこのような水酸化物を形成する。このような水酸化物としては $Y(OH)_3$ 、Ce(OH)₃、Nd(OH)₃が好ましい。

【0085】

このことを確認するために、基材上に Y_2O_3 の溶射被膜を形成した試料を準備し、80℃の高温水に150時間浸漬して水化処理を行った後、室温にて乾燥したものと、このような処理を行わなかったものについてX線回折測定を行った。その結果、図9の(a)、(b)に示すように、水化処理を行った試料のみに $Y(OH)_3$ が認められ、水化処理により水酸化物が形成されることが確認された。

【0086】

周期律表第3a族に属する元素の水酸化物は、極めて安定であり、化学的に吸着した水が脱離しにくく、かつ水を吸着し難いという特性を有しており、水化処理によりこのような水酸化物を形成することで、プロセス中における水分による不都合を回避することができる。

【0087】

このような水化処理による効果を確認するために、基材の上に Y_2O_3 溶射被膜を200μm程度形成し、沸騰水にて3時間処理した試料と処理しなかった試料とを準備し、この両者にIPAを吹き付けた。なお、IPAは水よりも吸着性が高く、したがって、IPA吹き付けは加速試験となる。この試験の結果、図10に示すように水化処理していないものはIPAが吸着したが、水化処理したものは全く吸着しなかった。このことから水化処理により吸水が極めて生じ難くなることが確認された。

【0088】

次に、上と同様に基材の上に Y_2O_3 溶射被膜を $200\mu m$ 程度形成し、沸騰水にて 3 時間処理した試料と処理しなかった試料とを準備し、これらの上に樹脂を塗布した後、切断して断面を確認した。その結果、図 11 の (a), (b) に示すように、表面状態は両者で差がないのにもかかわらず、「処理無し」の場合には被膜が全体的に透明であり全体に樹脂が浸透していたことが認められるのに対し、「処理有り」の場合には表層わずかな部分のみが透明であり、内部は白くなっている、樹脂がほとんど浸透していないことが確認された。すなわち、水化処理を行うことにより、疎水性となつたことが判明した。また、図 11 の (c) に示すように水化処理後 $20\mu m$ 程度除去するとその部分は透明になつておらず、水化処理を行つた表層の $20\mu m$ 程度を除去することにより、疎水性が低下することが確認された。

【0089】

なお、 H_2O が Y_2O_3 表面に及ぼす影響については、Langmuir, Vol. 16, No. 17, 2000 の 6937-6947 頁に記載された黒田らの「Specific Adsorption Behavior of Water on a Y_2O_3 Surface」という論文に詳しい。

【0090】

以下、水化処理について具体的に説明する。

水化処理は、水蒸気が豊富な環境で熱処理を行うか、沸騰した水中で処理することにより行なうことができる。これにより、例えばイットリア (Y_2O_3) 分子の周囲に数個の水分子を引きつけて結合し、安定した一つの分子集団にすることができる。このとき、水蒸気の分圧、熱処理温度、熱処理時間などがパラメーターとなる。例えば、相対湿度が 90 % 以上の環境で $100 \sim 300^\circ C$ 程度の炉の中で、24 時間程度、加熱処理を行うことにより安定した水酸化物を形成することができる。もし、相対湿度や熱処理温度が低い場合には、処理時間を長くすればよい。水化処理を効率的に行なうためには、高温・高圧で処理することが好ましい。イットリア表面での水和反応は、基本的に室温程度でも長時間行なえば十分に進行するので、上記条件以外でも、同じ最終状態を得ることができる。また、水化処理する際、純水を用いて水化処理するよりも、イオンを含む水 (pH 7 より大きいアルカリ水) を用いて水化処理を施したほうが、疎水性がより優れたものとなる。

【0091】

なお、水化処理に限らず、例えば原料段階で水酸化物にする等、最終的に水酸化物が形成されれば、他の方法を採用してもよい。被膜を溶射法で製造する場合には、原料が高温にさらされるため、原料段階で水酸化物にすると水酸化物が酸化物に変化することが懸念されるが、この場合でも、高湿度環境下で溶射することにより水酸化物膜を形成することができる。このように、水化処理部を形成する代わりに、他の方法によって直接水酸化物を形成してもよい。

【0092】

このような水化処理部ないしは水酸化物層は、被膜 82 を、水分を吸着しにくく、脱離しにくい構造とするためには、被膜 82 の表面部分に形成する必要がある。この場合の水化処理部ないしは水酸化物膜の厚さは $100\mu m$ 以上が好ましく、使用する場所に応じて最適な厚みに設定するのが良い。

【0093】

周期律表第 3 a 族に属する元素を含むセラミックスを水化処理することにより緻密化も促進する。例えば、溶射により形成した Y_2O_3 膜について、水化処理前に図 12 の (a) に示すようなポーラスな状態であったものが、水化処理することにより、図 12 の (b) に示すように緻密化される。このように緻密化されることにより、上記効果の他、第 1 の実施形態のようなバリア効果も得られる。

【0094】

バリア効果のみを得る観点からは、水化処理により水酸化物とされた水化処理部 82 a は必ずしも表面にある必要はなく、被膜 82 の任意の位置に形成されればよい。他の方法で水酸化物にされた水酸化物層を形成する場合には、上述したような樹脂やゾルゲル

法での封孔処理をすることが好ましい。この例においては、図13に示すように、第1の実施形態と同様、基材81と被膜82との間に、第1の実施形態と全く同様の陽極酸化被膜83を形成するようにしてもよい。また、第1の実施形態と同様、この陽極酸化被膜83を封孔処理することが好ましく、この封孔処理としては上述したのと同様の金属塩封孔などを適用することができる。

【0095】

次に、第2の例について説明する。

第2の例では、図14の(a)、(b)に示すように、基材81の表面に、被膜84を形成し、被膜84を、第1のセラミックス層85と第2のセラミックス層86の2層構造とし、その少なくとも一方の少なくとも一部分に水化処理部を形成するようにしている。図14の(a)の例では、表面側の第1のセラミックス層85に水化処理部85aを形成しており、図14の(b)では、基材81側の第2のセラミックス層86に水化処理部86aを形成している。

【0096】

被膜84を構成する第1のセラミックス層85および第2のセラミックス層は、いずれも第1の例と同様、周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスで構成されており、周期律表第3a族に属する元素を含む酸化物であることが好ましく、これらの中では Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 が好適であり、特に、 Y_2O_3 が好ましい。なお、基材81としては、第1の例と全く同じものを用いることができる。

【0097】

これら第1および第2のセラミックス層85、86は、第1の例における被膜82と同様、溶射法、PVD法やCVD法等の薄膜形成技術によって好適に形成することができる。また、その他、浸漬法、あるいは塗布法などの方法で形成することもできる。

【0098】

水化処理部85a、86aは、第1の例における水化処理部82aと全く同様に形成することができる。図14の(a)に示すように、被膜84の表面に水化処理部がある場合には、水分を吸着しにくく、脱離しにくい構造とができる、図14の(b)に示すように、被膜84の内部に水化処理部がある場合には、バリア効果を有効に発揮させることができる。被膜84内部の水化処理部86aを形成するためには、基材81上に第2のセラミックス層86を製造した後、水化処理を行い、さらに第1のセラミックス層85を形成すればよい。水化処理部85a、86aの厚さは100μm以上とすることが好ましい。

【0099】

このように、基材81上に形成する被膜84を2層構造にすることにより、要求される特性に応じて、これら2層の材料および水化処理の位置を適宜設定することができ、極めて自由度の高い適用が可能となる。

【0100】

この例においても、図15に示すように、基材81と被膜84との間に、第1の例と全く同様の陽極酸化被膜83を形成するようにしてもよい。

【0101】

次に、第3の例について説明する。

第3の例では、図16に示すように、基材81の表面に、被膜87を形成し、被膜87を、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層88と、セラミックスの溶射で形成された第2のセラミックス層89とを有し、第1セラミックス層88の表面部分に水化処理部88aが形成されている。

【0102】

第1のセラミックス層88の周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスとしては、周期律表第3a族に属する元素を含む酸化物であることが好ましく、これらの中では Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 が好適であり、特に、 Y_2O_3 が好ましい。第1のセラミックス層88の膜厚は、100～300μmであることが好ましい。第1

のセラミックス層88は、第1の例における被膜82と同様、溶射法、PVD法やCVD法等の薄膜形成技術によって好適に形成することができる。また、その他、浸漬法、あるいは塗布法などの方法で形成することもできる。

【0103】

第2のセラミックス層89としては、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むものが好適であり、具体的には、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスが好適である。第2のセラミックス層89の膜厚は、 $50\sim300\mu m$ であることが好ましい。なお、基材81としては、第1の例と全く同じものを使用することができる。

【0104】

水化処理部88aは、第1の例における水化処理部82aと全く同様に形成することができる。このように、被膜87の表面に水化処理部が形成されているので、水分を吸着しにくく、脱離しにくい構造とすることができます。なお、水化処理部88aを第1のセラミックス層88の内部に形成してバリア効果を発揮させることもできる。水化処理部88aの厚さは $100\mu m$ 以上であることが好ましい。

【0105】

図17に示すように、第2のセラミック層89に封孔処理部89aを形成することができる。封孔処理部89aは、上述した第1の実施形態において説明したものと全く同様の樹脂封孔またはゾルゲル法による封孔により形成することができる。このように、封孔処理部89aを設けることにより、溶射被膜である第2のセラミックス層89の微細孔を通じて侵入するガスまたは洗浄液を有効に阻止することができ、基材81を十分に保護することができる。なお、封孔処理部89aは第2のセラミックス層89の任意の位置に形成することができる。

【0106】

図16、図17に示すような構造にすることにより、耐食性に優れるとともに、第1のセラミックス層88の水化処理部88aによって、水分を吸着しにくく、脱離しにくい構造とすることができます。しかも第2のセラミックス層89のバリア効果により、基材81を有効に保護することができる。特に、図17の構造では、封孔処理部89aの存在により、バリア効果を一層高めることができます。

【0107】

なお、図18に示すように、第1のセラミックス層88と第2のセラミックス層89とを逆にしてもよい。この場合には、基材81側の第1のセラミックス層88の水化処理部88aにてバリア効果が有効に発揮されて基材81の保護効果を高めることができます。

【0108】

この例においても、図19に示すように、基材81と被膜87との間に、第1の例と全く同様の陽極酸化被膜83を形成するようにしてもよい。

【0109】

次に、第3の実施形態について説明する。

この実施形態に係るプラズマ処理容器内部材は、図20に示すように、周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックス焼結体90の表面に、水化処理部91が形成されている。水化処理部91は、第2の実施形態と全く同様に形成することができ、水化処理によって周期律表第3a族に属する元素を含む水酸化物が形成される。

【0110】

このように水化処理部91が表面に形成されることにより、水分を吸着しにくく、脱離しにくい構造とすることができます。この場合の水化処理部91ないしは水酸化物膜の厚さは $100\mu m$ 以上が好ましい。

【0111】

本実施形態においても、第2の実施形態と同様、周期律表第3a族に属する元素を含む

セラミックス、周期律表第3a族に属する元素を含む酸化物であることが好ましい。これらの中では Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 が好適であり、特に、 Y_2O_3 が好ましい。

【0112】

なお、本発明は上記実施の形態に限定されることなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態では、図1に示す、永久磁石を用いたマグネットロンタイプの平行平板型のプラズマエッティング装置のプラズマ処理容器内部材であるデポシールド2a、排気プレート44、フォーカスリング43、シャワーヘッド3、載置台4、静電チャック42、さらには真空チャンバ2の内壁材に本発明を適用した場合を例に挙げて説明したが、本発明は、かかる構成の装置に限定されず、マグネットロンを用いない平行平板型のプラズマエッティング装置や、誘導結合型など他のプラズマエッティング処理装置、および、エッティング装置のみならず、アッシング処理や成膜処理などのエッティング以外の各種プラズマ処理を行う装置、さらには、半導体ウエハのみならずLCD用ガラス基板に処理を施すプラズマ処理装置に用いるプラズマ処理容器内部材全てに適用可能である。

【産業上の利用可能性】

【0113】

本発明に係るプラズマ処理容器内部材は、特に基材上に形成する被膜を耐食性が高いセラミックスで構成し、バリアとして機能する部分を設けたので、腐食性の高い雰囲気によるプラズマによる処理に好適である。また、周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスに水化処理を施して水に対して安定な構造とするので、水分が問題となるプラズマ処理容器内部材として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図1】本発明の実施の形態に係るプラズマ処理容器内部材が搭載されるプラズマエッティング装置を示す縦断面図。

【図2】本発明の第1の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第1の例の層構成を示す断面図。

【図3】図2の構成に陽極酸化被膜を加えた例を示す断面図。

【図4】本発明の第1の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第2の例の層構成を示す断面図。

【図5】図4の構成に陽極酸化被膜を加えた例を示す断面図。

【図6】本発明の第1の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第3の例の層構成を示す断面図。

【図7】図6の構成に陽極酸化被膜を加えた例を示す断面図。

【図8】本発明の第2の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第1の例の層構成を示す断面図。

【図9】 Y_2O_3 被膜に水化処理を行った場合と行わない場合とでX線解析パターンを比較して示す図。

【図10】 Y_2O_3 被膜に水化処理を行った場合と行わない場合とでIPAの吸着を比較して示す図。

【図11】 Y_2O_3 被膜に水化処理を行った場合と行わない場合とで樹脂の浸透を比較して示す図。

【図12】水化処理前と処理後の層状態を比較して示す走査型電子顕微鏡写真。

【図13】図8の構成に陽極酸化被膜を加えた例を示す断面図。

【図14】本発明の第2の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第2の例の層構成を示す断面図。

【図15】図14の構成に陽極酸化被膜を加えた例を示す断面図。

【図16】本発明の第2の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第3の例の層構成を示す断面図。

【図17】本発明の第2の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第3の例の層構

成を示す断面図。

【図18】本発明の第2の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第3の例の層構成を示す断面図。

【図19】図16の構成に陽極酸化被膜を加えた例を示す断面図。

【図20】本発明の第3の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材を示す模式図。

【図21】従来のプラズマ処理容器内部材において、溶射被膜（トップコート層）の剥がれる状態を模式的に示す図。

【符号の説明】

【0115】

2；真空チャンバー

2a；デポシールド

3；ガスシャワー・ヘッド

4；載置台

42；静電チャック

43；フォーカスリング

44；排気プレート

71, 81；基材

72, 76, 77, 82, 84, 87；被膜

74；バリアコート層

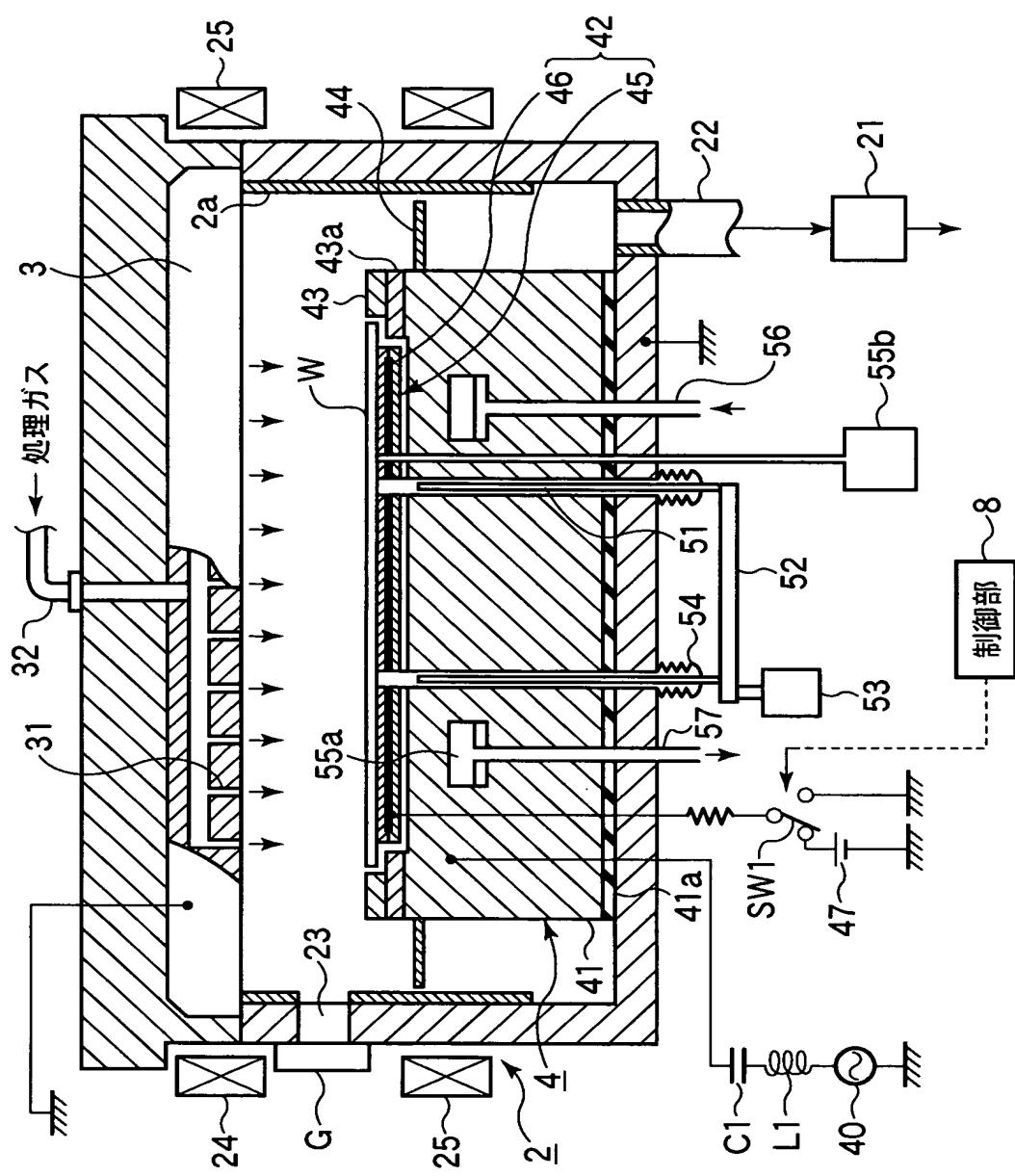
75, 83；陽極酸化被膜

76a, 78a, 79a；封孔処理部

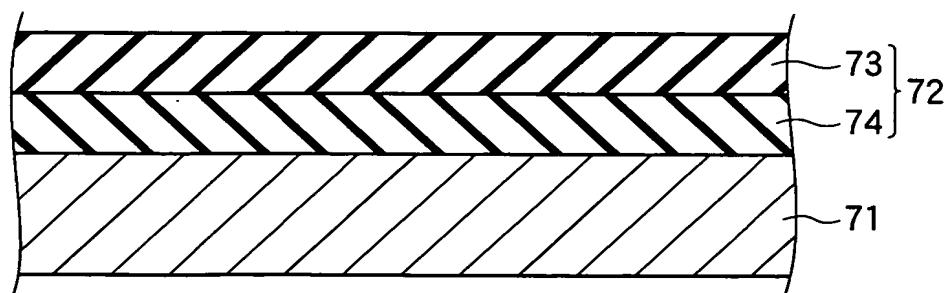
82a, 86a, 88a, 91；水化処理部

【書類名】 図面

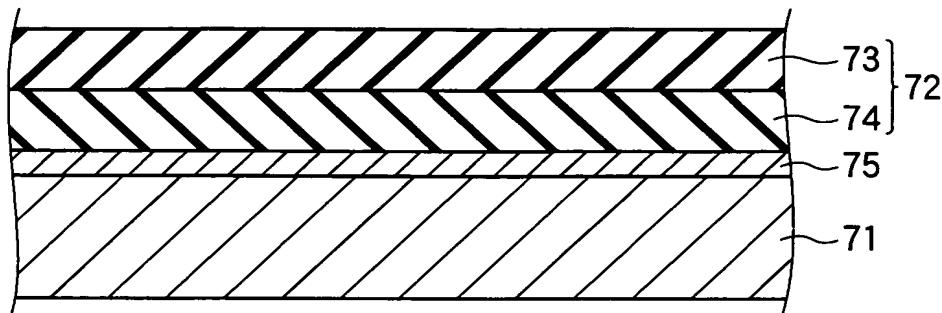
【図 1】



【図 2】

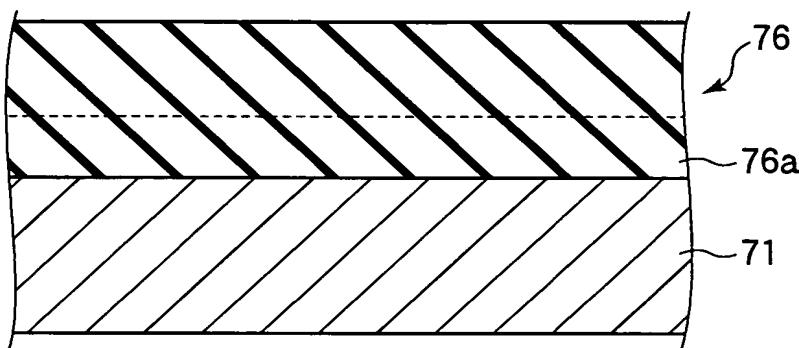


【図3】

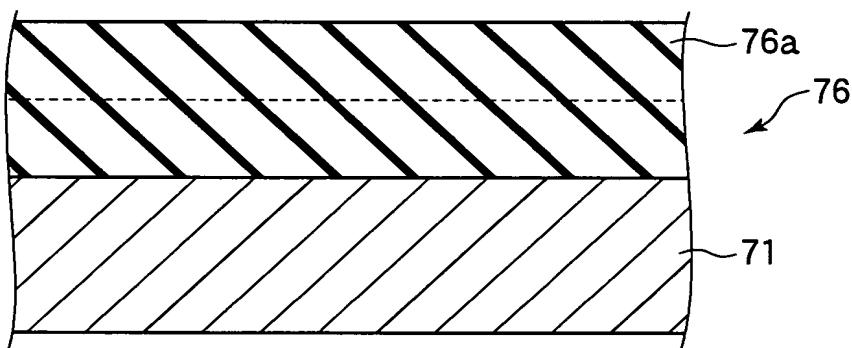


【図4】

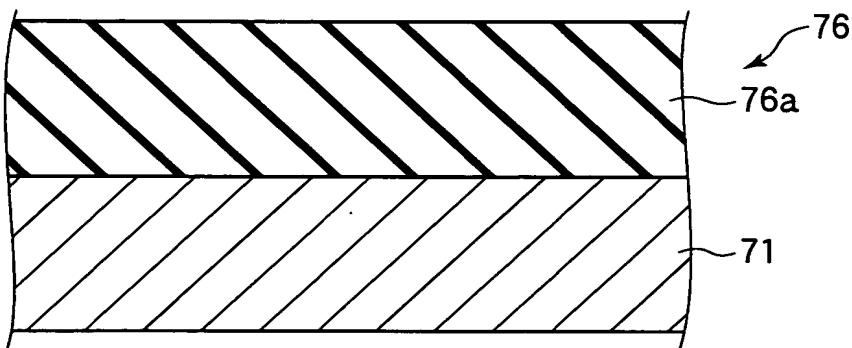
(a)



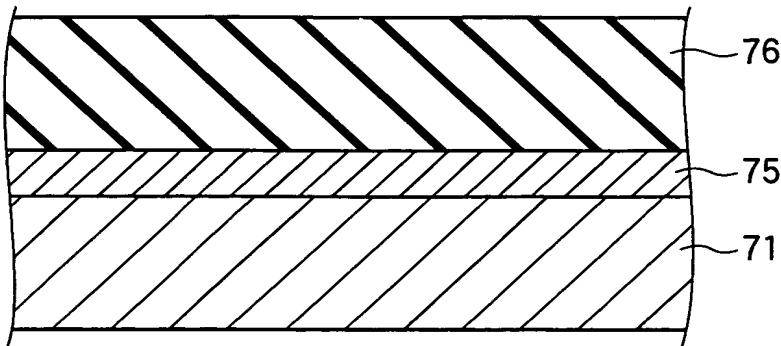
(b)



(c)

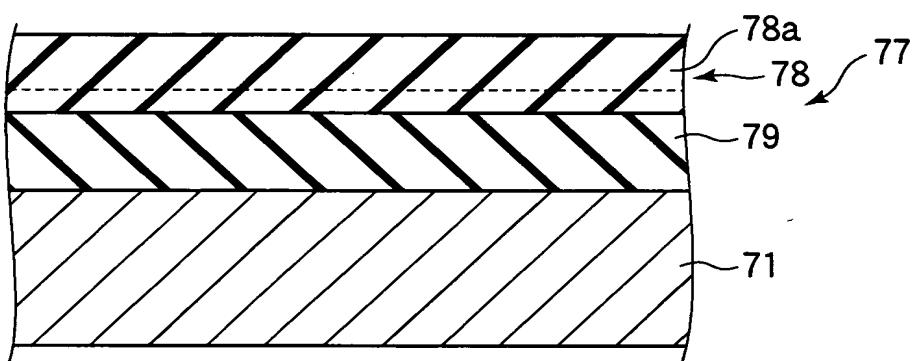


【図5】

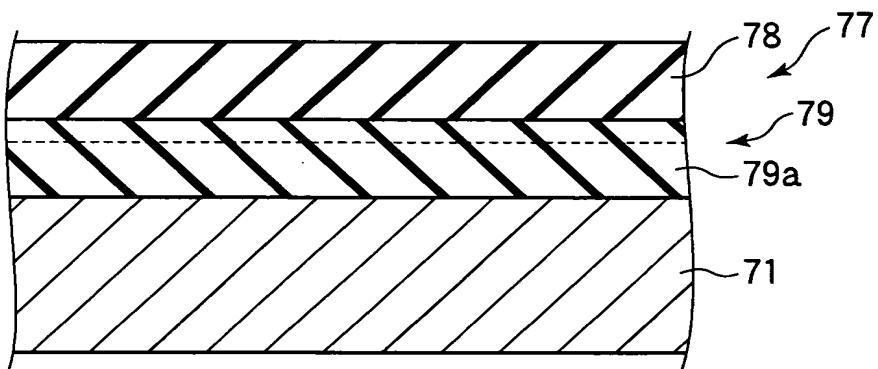


【図6】

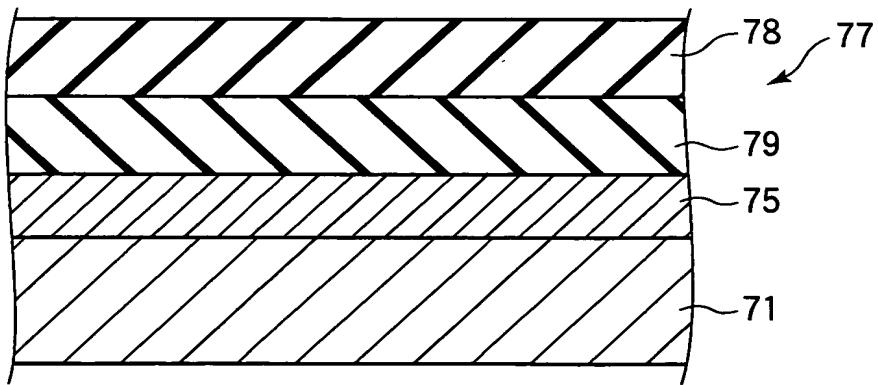
(a)



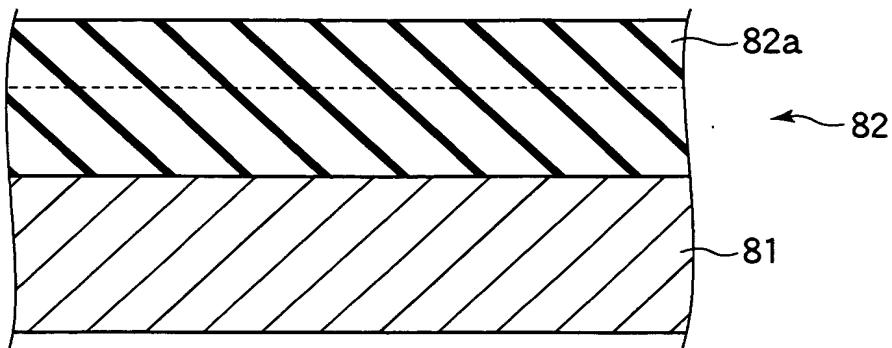
(b)



【図7】

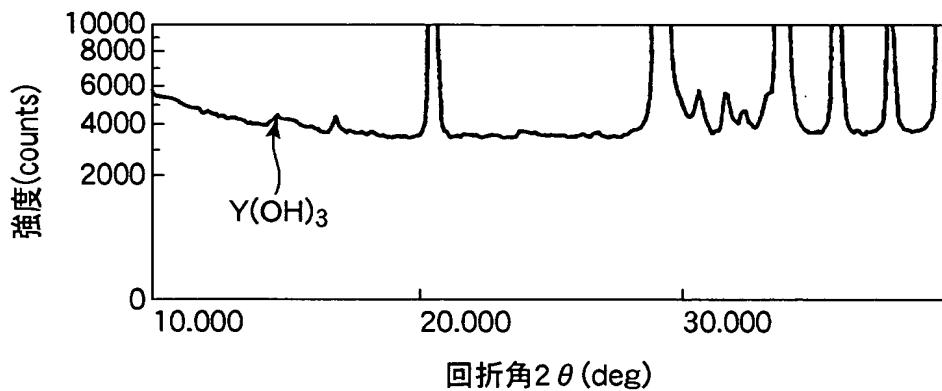


【図8】

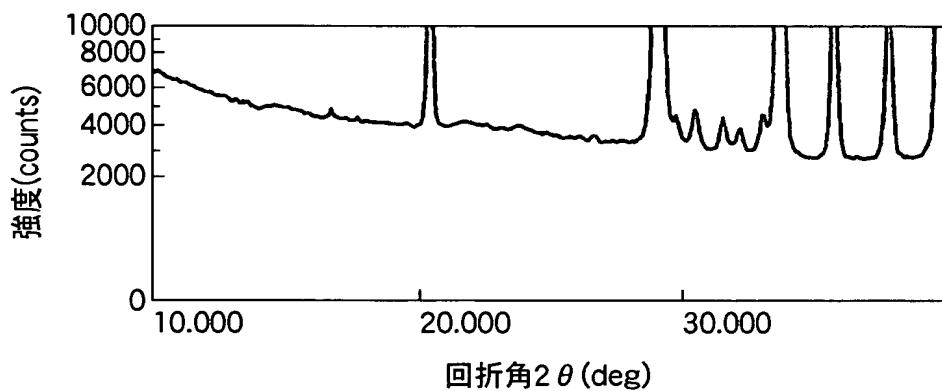


【図9】

(a)水化処理後



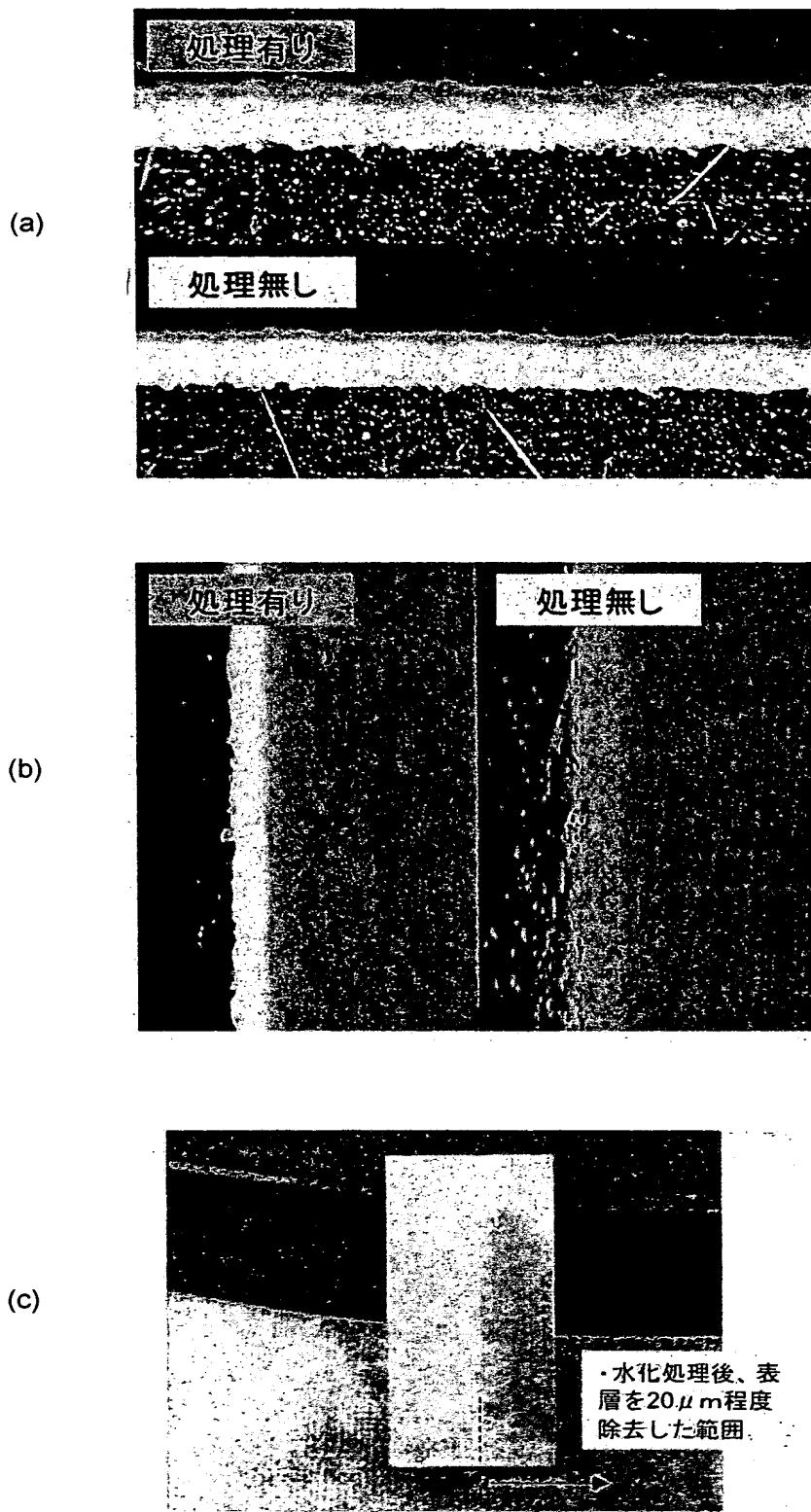
(b)未処理



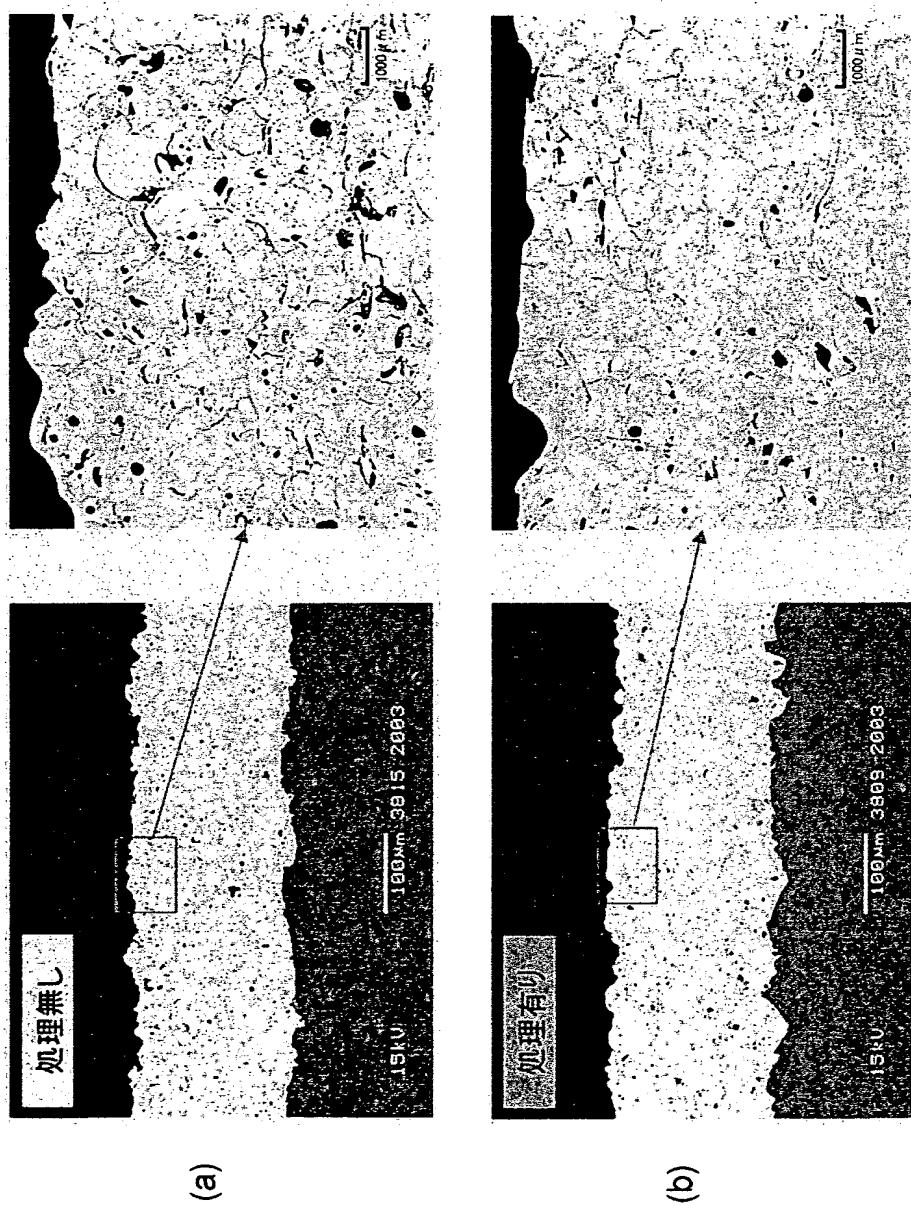
【図 10】



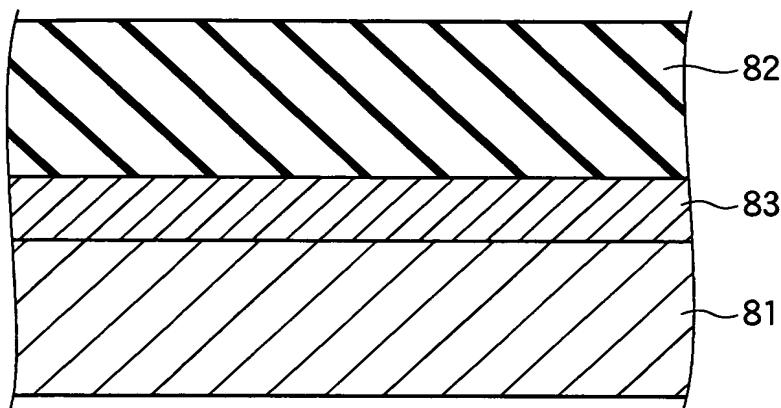
【図 11】



【図 12】

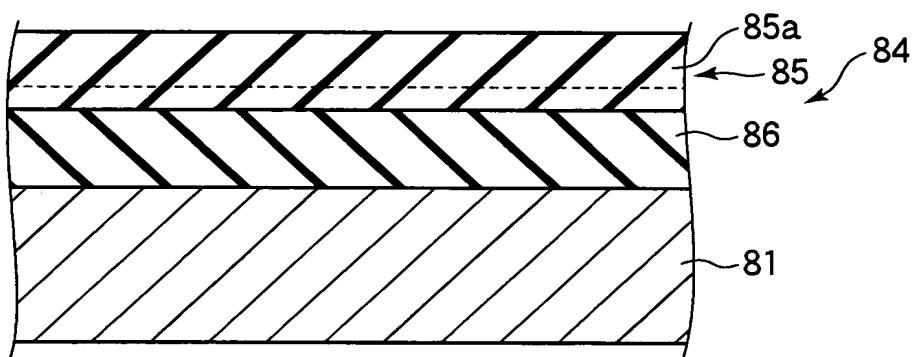


【図13】

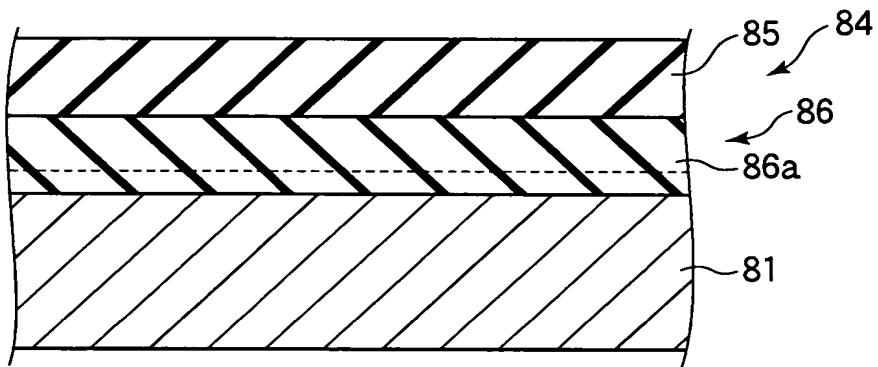


【図14】

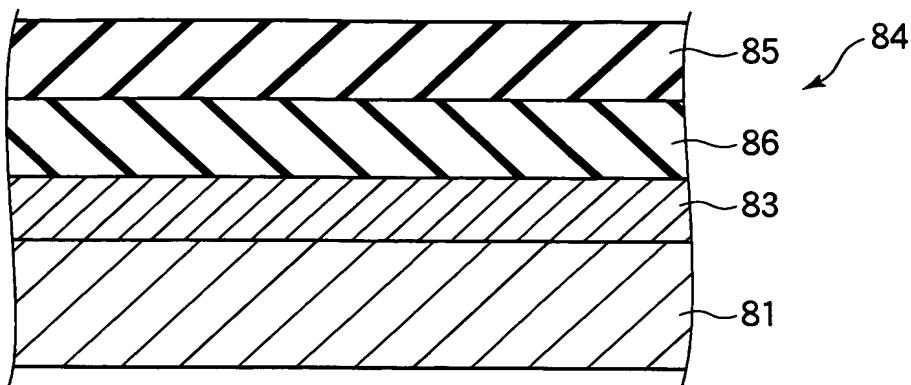
(a)



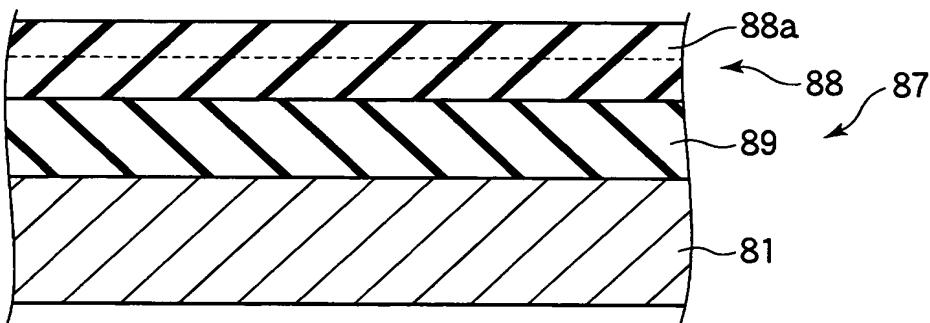
(b)



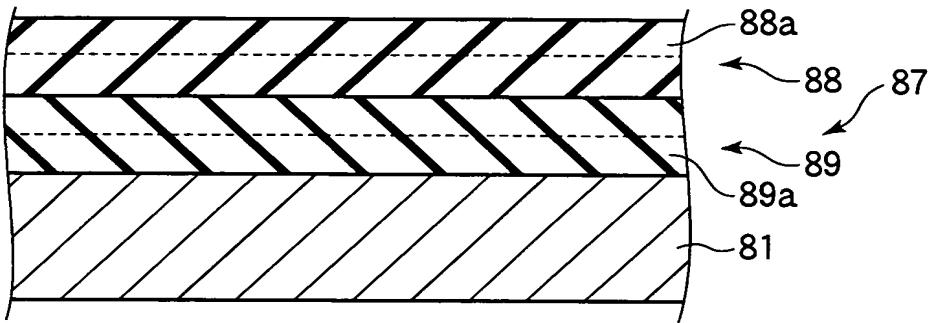
【図 15】



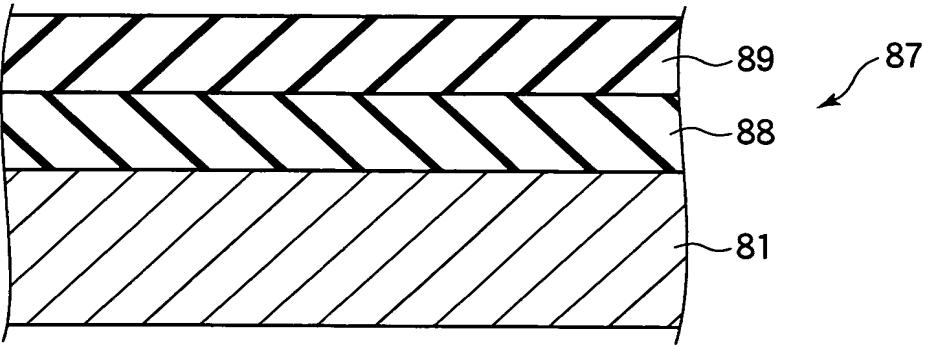
【図 16】



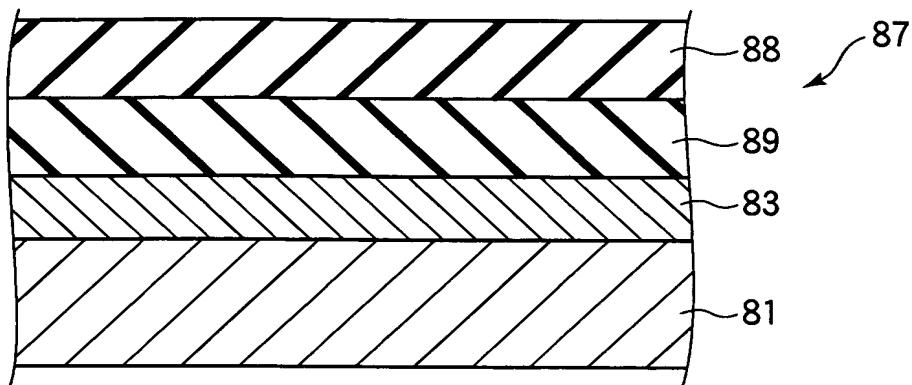
【図 17】



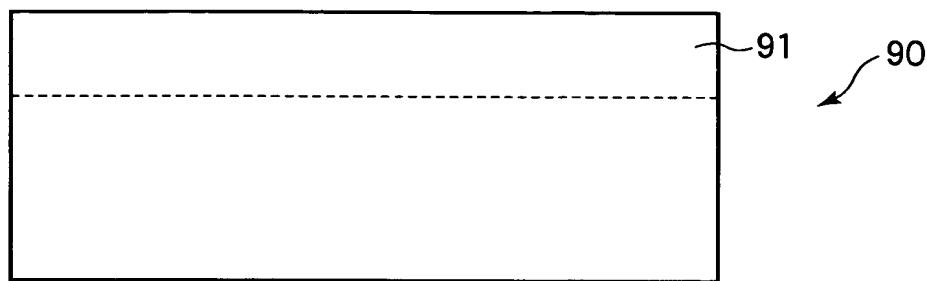
【図 18】



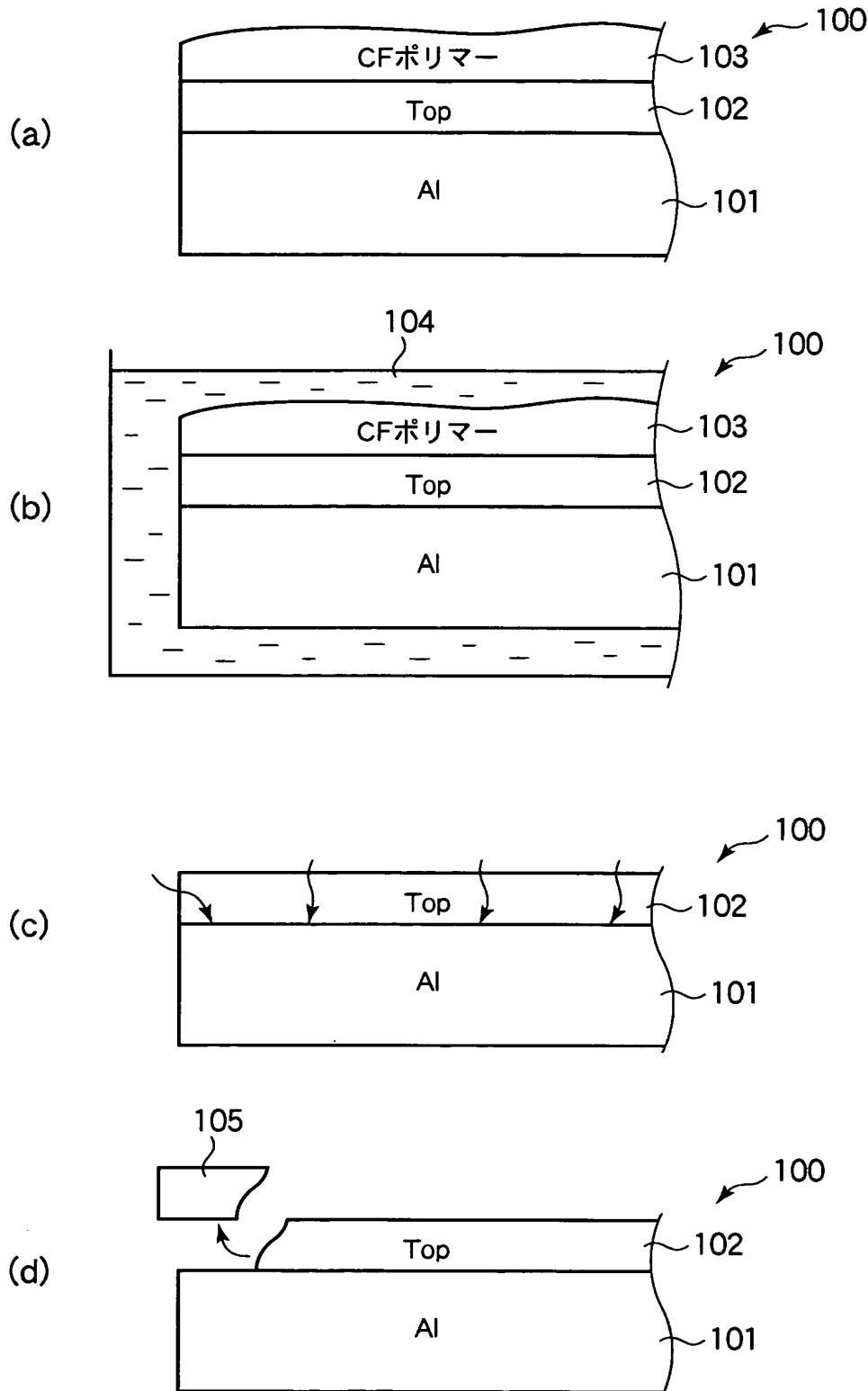
【図19】



【図20】



【図21】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 トップコート層として形成した溶射被膜の剥がれを抑制することができるプラズマ処理容器内部材を提供すること。

【解決手段】 基材71と溶射被膜72との間に、ハロゲン元素を含むプロセスガスに対して耐腐食性に優れる材料からなるバリアコート層74を形成し、このバリアコート層74に樹脂またはゾルゲル法で封孔処理する。

【選択図】図2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-398334
受付番号	50301960978
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 12 月 3 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成 15 年 11 月 28 日
【特許出願人】	
【識別番号】	000219967
【住所又は居所】	東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号
【氏名又は名称】	東京エレクトロン株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100099944
【住所又は居所】	神奈川県横浜市港北区新横浜 3 丁目 18 番 9 号 新横浜 I C ビル 6 階
【氏名又は名称】	高山 宏志

特願 2003-398334

出願人履歴情報

識別番号 [000219967]

1. 変更年月日 2003年 4月 2日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区赤坂五丁目3番6号
氏 名 東京エレクトロン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.